

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/06406 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09D 5/08,
B05D 7/14, 1/38

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02296

(22) Date de dépôt international : 16 juillet 2001 (16.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0009474 19 juillet 2000 (19.07.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
AMOUROUX, Nicolas [FR/FR]; Hameau de l'Eglise,
rue de la Mairie, FR-27300 Valaillies (FR).

(74) Mandataire : NEEL, Henry; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
Fr-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METAL SURFACES COATED WITH FLUORINATED POLYMERS

(54) Titre : SURFACES METALLIQUES REVÊTUES DE POLYMERES FLUORES

(57) Abstract: The invention concerns a coated metal surface comprising successively: an epoxy primer coating (1) arranged against the metal, a binder coating (2) comprising 98 to 50 parts by weight of at least a fluorinated polymer L3 for respectively 2 to 5 parts of at least a polymer selected among acrylic polymers L1 and polymers L2 which are fluorinated polymers chemically modified by partial dehydrofluorination followed by oxidation, a fluorinated polymer coating (3). In a first embodiment the coating does not include coating (3). However, it is recommended that layer (2) which becomes the outer coating should be thicker than in the inventive structure. In a second embodiment, the coating does not include the primer coating (1), the binder coating should necessarily contain polymer L2 and the surface should necessarily be the outer surface of tubes. In a third embodiment, the coating does not include coating (2) and coating (1) comprises a mixture of epoxy primer and of polymer L2. The invention concerns more particularly the coating of the outer surfaces of tubes. Said tubes are useful for operating in offshore hot oil wells, since the tubes transporting the hot oil should be able to resist seawater corrosion.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une surface métallique revêtue comprenant successivement: une couche (1) de primaire époxy disposée contre le métal, une couche (2) de liant comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1 et les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluorination partielle suivie d'une oxydation, une couche (3) de polymère fluoré. Selon une première variante le revêtement ne comprend pas la couche (3). Il est cependant recommandé que la couche (2) qui devient la couche extérieure soit plus épaisse que dans la structure de l'invention principale. Selon une deuxième variante le revêtement ne comprend pas la couche de primaire (1), la couche de liant contient nécessairement le polymère L2 et la surface est nécessairement la surface extérieure de tubes. Selon une troisième variante le revêtement de la surface extérieure de tubes. Ces tubes sont utiles pour l'exploitation des puits de pétrole chauds en offshore, en effet il est nécessaire que les tubes qui transportent le pétrole chaud résistent à la corrosion de l'eau de mer.



WO 02/06406 A2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

SURFACES MÉTALLIQUES REVÊTUES DE POLYMÈRES FLUORÉS

□□□□□□□□

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des surfaces métalliques revêtues de polymères fluorés et plus particulièrement des tubes dont la surface extérieure est revêtue de polymères fluorés. Ces tubes sont utiles pour l'exploitation des puits de pétrole chauds en offshore, en effet il est nécessaire que les tubes qui transportent le pétrole chaud résistent à la corrosion de l'eau de mer.

10

[Le problème technique]

Actuellement on ne connaît pas de revêtement de tube acier facilement réalisable industriellement pouvant résister à haute température en condition offshore. Pour l'exploitation des puits chauds en offshore, une solution consiste à refroidir le pétrole avec un échangeur thermique avant de le remonter vers la surface. Cette technique est très coûteuse. De plus, le refroidissement peut entraîner la formation d'un bouchon froid. Il est également possible de recourir à des aciers spéciaux, mais leur coût est prohibitif. Un revêtement en polymère fluoré, par exemple en PVDF (abréviation usuelle du polyfluorure de vinylidène), tel que décrit dans l'invention permet de convoyer des fluides chauds (150°C) en condition offshore, en utilisant des tubes en acier ordinaire.

15

20

25 [L'art antérieur]

Le brevet DE 3 422 920 décrit des revêtements extérieurs de tuyaux en acier comprenant successivement une couche de résine époxy, une couche de polypropylène greffé et finalement une couche extérieure d'un mélange de polypropylène et d'un copolymère bloc polypropylène/polyéthylène. La température de transition vitreuse Tg de la résine époxy est comprise entre 80 et 94° C. Ces revêtements conviennent pour l'eau chaude à 90° C.

30

Le brevet Re 30 006 décrit des revêtements extérieurs de tuyaux en acier comprenant successivement une résine époxy et un polyéthylène modifié par greffage ou copolymérisation avec l'anhydride maléique. Il n'est rien écrit sur la Tg de la résine époxy, cependant, le polyéthylène ne permet pas de
5 travailler au-dessus de 80° C.

Le brevet EP 770429 décrit une surface métallique revêtue telle que la surface extérieure d'un tuyau et comprenant successivement une couche de résine époxy disposée contre le métal et ayant une température de transition vitreuse supérieure à 120° C, une couche de liant à base de polypropylène
10 modifié par greffage et une couche de polymère thermoplastique. Le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyamides, les alliages de polyamide et le polypropylène. Ces revêtements ne protègent pas de la corrosion par l'eau de mer les tubes véhiculant du pétrole à 150°C.

Le brevet EP 404752 décrit des structures constituées
15 successivement d'un substrat, d'un primaire et d'une couche de PVDF. Le primaire est un mélange d'une résine époxy avec soit du PMMA (abréviation usuelle du polyméthacrylate de méthyle) soit un copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle. Le brevet EP 354822 décrit des structures similaires. Ce revêtement ne résiste pas à la corrosion par l'eau de mer quand
20 les tubes véhiculent du pétrole à 150°C.

Le brevet WO 9727260 décrit des structures constituées successivement d'un substrat, d'un primaire et d'une couche de PVDF. Le primaire est un mélange d'au moins deux des trois polymères suivants à savoir (i) un PVDF homopolymère, (ii) un PVDF copolymère comprenant au moins 50% en moles
25 de VF2 et (iii) un polymère acrylique ayant des fonctions acide carboxylique tel que par exemple les copolymères du méthacrylate de méthyle et de l'acide acrylique. Le substrat peut être la surface extérieure d'un tube. Le brevet WO 9749777 décrit des structures similaires. Ce revêtement ne résiste pas à la corrosion par l'eau de mer quand les tubes véhiculent du pétrole à 150°C.

30 On a maintenant trouvé qu'un revêtement comprenant respectivement une couche de résine époxy, une couche de liant à base de PVDF et d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques et les polymères

fluorés oxydés et une couche de PVDF, la résine époxy étant du côté du métal, protège le métal de la corrosion par l'eau de mer même si le métal est à 150°C. On peut aussi utiliser des variantes de ce revêtement, elles sont détaillées plus loin.

5

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une surface métallique revêtue comprenant successivement :

- 10 • une couche (1) de primaire époxy disposée contre le métal,
- une couche (2) de liant comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1 et les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement
- 15 par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation,
- une couche (3) de polymère fluoré.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication de ces surfaces revêtues. La surface métallique est d'abord dégraissée, sablée puis chauffée. Le primaire époxy de la couche (1) est déposé sous forme liquide ou
20 par projection ou projection électrostatique si c'est une poudre sur la surface métallique chauffée à 200 ~ 240° C. Après environ 20 à 30 secondes, c'est-à-dire, peu avant la fin du temps de gel et avant que la résine ne soit réticulée pour qu'il reste des fonctions époxydes pour réagir avec le liant , on dépose le
25 liant de la couche (2) soit par projection si celui-ci est en poudre, soit par couchage ou laminage. Ensuite, on dépose de la même façon le polymère fluoré de la couche (3). S'agissant de la surface extérieure de tubes métalliques, on procède de la même façon pour le primaire époxy puis le liant est soit déposé par projection s'il est disponible en poudre soit extrudé dans
30 une filière annulaire (aussi appelée tête d'équerre) disposée concentriquement autour du tube. Le liant peut aussi être extrudé dans une filière plate produisant un ruban continu qu'on enroule autour du tube par exemple grâce à la rotation du tube sur lui-même. Le polymère fluoré est déposé de la même façon.

Le revêtement de l'invention est facilement réalisable sur une ligne de revêtement classique, du fait de l'excellente processabilité du PVDF. L'application du revêtement peut se faire en continu, à une vitesse d'au moins 50cm/minute, à une température inférieure à 250°C, température permettant de
5 conserver toutes les propriétés initiales de l'acier. La facilité de mise en œuvre est un avantage par rapport à d'autres solutions connues avec des thermostables comme le polysulfone, polyphénylène éther ou polyéther imide qui nécessitent soit des températures élevées, soit une mise en œuvre avec des solvants réactifs, délicate et longue (postcuisson).

10 Selon une première variante le revêtement ne comprend pas la couche (3). Il est cependant recommandé que la couche (2) qui devient la couche extérieure soit plus épaisse que dans la structure de l'invention principale.

Selon une deuxième variante le revêtement ne comprend pas la couche de primaire (1), la couche de liant contient nécessairement le polymère L2 et la
15 surface est nécessairement la surface extérieure de tubes.

C'est à dire que dans cette deuxième variante l'invention concerne une surface métallique revêtue qui est la surface extérieure de tubes et comprenant successivement :

- 20 • une couche (2) de liant disposée contre le métal et comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'un mélange comprenant au moins un polymère choisi parmi les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation et éventuellement au moins un polymère choisi
25 parmi les polymères acryliques L1,
- une couche (3) de polymère fluoré.

Selon une troisième variante le revêtement ne comprend pas la couche (2) et la couche (1) comprend un mélange de primaire époxy et de polymère L2.

C'est à dire que dans cette troisième variante l'invention concerne une
30 surface métallique revêtue comprenant successivement :

- une couche (1) de primaire disposée contre le métal et comprenant 1 à 70 parties d'un polymère choisi parmi les polymères L2 qui sont des polymères

fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation pour respectivement 30 à 99 parties d'un primaire époxy,

- une couche (3) de polymère fluoré.

5 Le revêtement obtenu présente une bonne résistance au choc, une souplesse permettant un léger cintrage du tube et une excellente adhérence sur le métal, même à température élevée (jusqu'à 150°C). Ces bonnes propriétés sont maintenues au contact de l'eau de mer.

10 [Description détaillée de l'invention]

L'appellation "**primaire époxy**" utilisée pour la couche (1) désigne avantageusement le produit de la réaction **d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur**. Leur principe est décrit par
15 exemple dans KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 9 - pages 267-289 3ème édition. Cette couche (1) peut être définie aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu lors de la réaction des ces résines
20 époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des résines et durcisseurs employés.

On entend par résine époxy tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne toutes les résines époxy usuelles liquides à
25 température ambiante (23°C) ou à température plus élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le
30 diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-amino phénol, le tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les

polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de tétraphényl éthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

5 On préfère les résines époxy possédant au moins 1.5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy possédant au moins un cycle aromatique comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

10 **S'agissant du durcisseur** de manière générale on utilise comme durcisseurs les durcisseurs des résines époxy qui réagissent à température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante. A titre d'exemples non limitatif on peut citer :

- Les anhydrides d'acide, parmi lesquels l'anhydride succinique,
- Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino
15 diphényl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-
Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- La dicyandiamide et ses dérivées.
- Les imidazoles
- Les acides polycarboxyliques
- 20 • Les polyphénols

Les résines utilisées dans la présente invention sont réticulables entre 180 et 250° C.

25 Le temps de gel est défini par la norme AFNOR NFA 49-706. C'est le temps nécessaire pour provoquer un accroissement rapide de la viscosité à une température déterminée. Le temps de gel est avantageusement compris entre 20 et 60 secondes.

Avantageusement, la Tg est supérieure à 120° C. Ces résines peuvent se présenter sous forme de poudre ou liquide qu'on projette sur la surface
30 métallique préalablement dégraissée, sablée et chauffée.

Avantageusement ce sont des résines poudres monocomposant qui sont obtenues classiquement comme suit :

- On mélange à l'état fondu la résine époxy (solide à T ambiante - ex : DGEBA masse élevée), le durcisseur, éventuellement les accélérateurs, les charges etc... pendant cette étape il y a préréticulation mais sans aller jusqu'au point de gel
- 5 - En sortie du mélangeur, on refroidit, de façon à stopper la réticulation
- On met en poudre le solide homogène obtenu

On obtient ainsi une poudre monocomposant applicable par les procédés usuels, et qui va finir de réticuler au contact du métal chaud. Généralement,
10 pour ces applications on privilégie des systèmes qui ne réticulent qu'à haute température (180-240°C) de façon à ce qu'à température ambiante il n'y ait pas de problème de stockage (durée de conservation ou "shelf life" ou "pot life" 6mois – 1an)

15 Ces résines peuvent comprendre des additifs tels que des silicones, des pigments tels que dioxyde de titane, oxydes de fer, du noir de carbone, des charges telles que du carbonate de calcium, du talc ou du mica.

S'agissant du polymère acrylique (L1) de la couche (2) il est
20 constitué essentiellement de motifs (meth)acrylate d'alkyle. Les autres monomères constituant (L1) peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend : un groupement chimique capable de réagir avec les fonctions oxiranes des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatif de
25 fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions carboxy, les fonctions chlorure d'acide et les fonctions alcool. Le monomère réactif peut être l'acide (meth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer (L1) on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de
30 glycidyle, le méthacrylate de tertibutyle. A titre d'exemple de polymère (L1) on peut citer les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle. Des (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHEMER, Encyclopedia of chemical

technology, 4^{ème} édition dans le Vol 1 pages 292-293 et dans le Vol 16 pages 475-478. On peut encore citer des copolymères d'au moins deux de ces (méth)acrylates et des copolymères d'au moins un (méth)acrylate avec au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène, l'isoprène pourvu que la proportion de (meth)acrylate soit d'au moins 50% en moles. (L1) est avantageusement le PMMA avec quelques % en poids de fonction acide. Ces polymères (L1) sont soit constitués des monomères et éventuellement des comonomères cités plus haut et ne contiennent pas de modifiant choc, soit ils contiennent en plus un modifiant choc acrylique. Les modifiants choc acryliques sont par exemple des copolymères statistiques ou séquencés d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, le butadiène, l'isoprène et d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile et les (meth)acrylate d'alkyle, ils peuvent être de type core-shell. Les modifiants choc peuvent être aussi des triblocs constitués d'un bloc polystyrène, d'un bloc polybutadiène et d'un bloc PMMA. Ces triblocs sont décrits dans la demande WO 9929772. Ces modifiants choc acryliques peuvent être mélangés avec le polymère (L1) une fois préparé ou être introduit au cours de la polymérisation de (L1) ou préparés simultanément au cours de la polymérisation de (L1). La quantité de modifiant choc acrylique peut être par exemple de 0 à 30 parties pour 100 à 70 parties de (L1) et avantageusement de 5 à 20 parties pour 95 à 20 parties de (L1). On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (L1) était un mélange de deux ou plusieurs des polymères précédents.

Avantageusement la Tg de (L1) est supérieure ou égale à 120°C et de préférence supérieure ou égale à 130°C.

Le MFI (melt flow index ou indice de fluidité à l'état fondu) de (L1) peut être compris entre 2 et 15 g/10 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg. Le MVFR (melt volume flow rate ou indice de fluidité à l'état fondu) de (L1) peut être compris entre 1,5 et 12 cm³/10 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg. Des polymères appropriés pour (L1) sont le SUMIPEX TR[®] de Sumitomo[®] et l'OROGLAS HT121[®] d'Atoglas. Ce sont des copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acide (mét)acrylique.

S'agissant du polymère fluoré L2 de la couche (2) il provient d'un polymère fluoré modifié chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation. Le fluoropolymère qu'on modifie peut être un fluoroplastique ou un fluoroélastomère, dans la mesure où ils contiennent des motifs de formule générale (I) :



dans laquelle X et X' peuvent être indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un halogène notamment le fluor ou le chlore, un alkyl perhalogéné notamment perfluoré.

Les fluoropolymères utilisables peuvent être préparés par polymérisation ou copolymérisation de monomères insaturés oléfiniques. Pour obtenir un fluoropolymère ayant le motif de la formule (I), le monomère et/ou les comonomères doivent comporter à la fois des atomes de fluor liés à des atomes de carbones et des atomes d'hydrogènes liés à des atomes de carbones. Par exemple les fluoropolymères utilisables peuvent être des homopolymères préparés à partir de monomères hydrofluorocarbonés, ou peuvent être des copolymères dérivant de monomères insaturés perfluorés copolymérisés avec un ou plusieurs monomères insaturés contenant l'hydrogène -H, à savoir un monomère hydrofluorocarboné et/ou un monomère non fluoré.

Comme exemples de monomères insaturés oléfiniques utilisables on peut citer l'hexafluoropropylène (HFP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinylidène (VF₂) le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les 2-chloropentafluoropropène, les éthers vinyliques perfluoroalkyle tels que CF₃-O-CF=CF₂ ou CF₃-CF₂-O-CF=CF₂, le 1-hydropentafluoropropène, le 2-hydro-pentafluoropropène, le dichlorodifluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le 1,1-dichlorofluoroéthylène, et les perfluoro-1,3-dioxoles tels que ceux décrits dans US 4 558 142, et les

monomères insaturés oléfiniques ne comportant pas de fluor tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et homologues supérieurs.

Les dioléfiniques contenant du fluor peuvent être utilisées, par exemple les dioléfiniques telles que l'éther perfluorodiallyle et le perfluoro-1,3-butadiène.

5 Les monomères ou comonomères insaturés oléfiniques peuvent être polymérisés pour obtenir un fluoropolymère par les procédés connus dans l'état de la technique des fluoropolymères.

En particulier, en ce qui concerne les procédés de synthèse de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), les brevets US 3553185 et EP 0120524
10 décrivent des procédés de synthèse du PVDF par mise en suspension aqueuse du fluorure de vinylidène (VF_2) et sa polymérisation. Les brevets US 4025709, US 4569978, US 4360652, US 626396 et EP 0655468 décrivent les procédés de synthèse du PVDF par mise en émulsion aqueuse du VF_2 et sa polymérisation.

15 En général, les monomères fluorés insaturés oléfiniques peuvent être polymérisés et éventuellement copolymérisés avec des monomères oléfiniques non fluorés dans des émulsions aqueuses. Les émulsions contiennent par exemple un amorceur soluble dans l'eau tels qu'un persulfate de métal alcalin ou d'ammonium ou encore un permanganate de métal alcalin, lesquels
20 produisent des radicaux libres, et contiennent également un ou plusieurs émulsifiants tels que les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'un acide perfluorooctanoïque.

D'autres procédés en suspension colloïdales aqueuse utilisent des amorceurs essentiellement solubles dans la phase organique, tels que des
25 peroxydes de dialkyle, des hydroperoxydes d'alkyle, des peroxydicarbonates de dialkyle ou des azoperoxydes, l'amorceur étant associé à des colloïdes du type méthylcelluloses, méthyl-hydroxypropyl celluloses, méthyl-propyl celluloses et méthyl-hydroxyéthyl celluloses.

De nombreux polymères et copolymères fluorés sont commerciaux
30 notamment ceux de la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la marque KYNAR®.

De préférence, le polymère fluoré qu'on modifie pour le transformer en L2 est sous la forme d'une dispersion aqueuse, telle qu'une émulsion ou une

suspension. Cette dispersion peut être le produit résultant d'une des méthodes de synthèses rappelées ci-dessus.

De préférence le polymère qu'on modifie pour le transformer en L2 est le PVDF homopolymère ou un copolymère VF2-HFP.

- 5 On soumet ce polymère fluoré à une déshydrofluoration partielle par une base et on fait réagir ensuite le fluoropolymère ainsi partiellement déshydrofluoré avec un agent oxydant pour donner un nouveau polymère fluoré L2.

- 10 Cette déshydrofluoration du polymère fluoré est obtenue par une base en milieux aqueux ou dans un solvant organique. Des bases utilisables sont citées dans WO 98/08880. Elles peuvent être, par exemple, un hydroxyde tel que l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de lithium (LiOH), un carbonate tel que le carbonate de potassium (K₂CO₃) ou le carbonate de sodium (Na₂CO₃),
15 une amine tertiaire, un hydroxyde de tétraalkylammonium, un alcoolate métallique. Un procédé de déshydrofluoration en milieu aqueux d'une émulsion de fluoropolymère est également décrit dans la demande de brevet WO 98/08879. La base peut être mise en œuvre avec ou sans catalyseur. La base peut être également un dérivé aminé à structure hydrocarbonée soluble ou
20 partiellement soluble dans l'eau ou les solvants organiques, notamment le 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) ou le 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO).

- Le catalyseur peut être, par exemple, le bromure de tétrabutylammonium (TBAB), les halogénures de tétraalkylphosphonium, de alkylarylphosphonium,
25 d'alkylammonium et d'alkylphosphonium. Le composé basique et le catalyseur éventuel peuvent être dissous ou dilués dans un solvant tel que le naphthalène, le tétrahydrofuranne (THF) et l'eau.

- De préférence, l'oxydation est obtenue en milieu aqueux hétérogène par du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou par l'anion hypochlorite (ClO⁻) suite à
30 l'introduction d'un sel de l'acide hypochloreux (ClOM1) dans lequel le cation (M1) correspond, par exemple, à un métal alcalin, tel que le sodium ou le potassium. En effet, le peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse permet d'avoir

un procédé avantageux en minimisant les rejets par rapport à un procédé mettant en œuvre un solvant organique. Le peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse permet également un traitement simplifié des effluents par rapport à d'autres agents oxydants. Les sels de l'acide hypochloreux montrent les mêmes avantages que le peroxyde d'hydrogène par leur possibilité d'utilisation en phase aqueuse, et présentent un avantage particulier en terme de procédé puisqu'ils peuvent être introduits, partiellement ou totalement, dès l'étape préliminaire de deshydrofluoration.

Le traitement avec le peroxyde d'hydrogène peut être activé en présence d'un catalyseur métallique, tel que le Fer (II) introduit, par exemple sous forme d'halogénures. Suivant le même principe, le traitement avec le sel de l'acide hypochloreux peut être pratiqué en présence d'un catalyseur métallique, tel que le Manganèse (III) ou le Nickel (II) associés à différents ligands de types porphyrines, phtalocyanines ou polyamines alkylées. La réaction avec l'anion hypochlorite peut également être favorisée par ajout d'un solvant aprotique, tel que l'acétonitrile ou les glymes.

Cependant d'autres agents oxydants, actifs en milieu aqueux, peuvent être utilisés, par exemple, les halogénures de palladium ou de chrome, notamment PdCl_2 et CrCl_2 , les permanganates de métaux alcalins, par exemple KMnO_4 les composés peracides, les peroxydes d'alkyle ou les persulfates, éventuellement associés à H_2O_2 ou à des coréactifs activateurs, tels que le métabisulfite de sodium ou de potassium.

Avantageusement, la réaction ou le contact avec H_2O_2 aqueux est pratiqué à un pH allant de 6,5 à 8 et de préférence de 6,7 à 7,6. En effet, pour un pH inférieur à 6,5 la réaction est très lente et pour un pH supérieur à 8 il y a un risque d'emballement de la réaction de décomposition de H_2O_2 .

Avantageusement, la réaction ou le contact avec H_2O_2 est réalisé à une température allant de 20°C à 100°C et mieux de 50°C à 90°C.

Avantageusement la quantité totale de H_2O_2 ajouté, calculée sur la base du peroxyde pur est de 1 à 50% en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel. De préférence, cette quantité va de 2 à 12%.

Avantageusement, la réaction ou le contact avec l'anion hypochlorite est pratiqué à un pH allant de 6 à 14.

Avantageusement, la réaction ou le contact avec l'anion hypochlorite est réalisé à une température allant de 20 à 100°C, ou mieux de 50 à 90°C.

- 5 Avantageusement, la quantité totale d'anion hypochlorite ajouté, calculée sur la base de l'hypochlorite de sodium (ClONa) est de 0.1 à 50% en poids par rapport au poids total du milieu réactionnel. De préférence, cette quantité va de 0,5 à 10%.

10 Les polymères modifiés L2 suivant le procédé de la présente invention ont des propriétés d'adhésion fortement augmentées par rapport aux polymères fluorés non chimiquement modifiés.

15 Le MFI (abréviation de Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) de L2 est avantageusement compris 0,2 et 5 g/10min (à 230°C sous une charge de 10 kg) pour L2 dérivant du PVDF homopolymère et entre 2 et 10 g/10min (à 230°C sous une charge de 5kg) pour L2 dérivant du copolymère de VF2 et d'HFP.

S'agissant du polymère fluoré L3 de la couche (2) il peut être choisi parmi les polymères ou les copolymères contenant des motifs de formule générale (I) citée plus haut pour les polymères qu'on traite pour produire L2.

- 20 A titre d'exemple de polymères fluorés L3 on citera tout particulièrement
- les PVDF, homopolymères du fluorure de vinylidène (VF2) et les copolymères du fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène
 - 25 (VF3), le tétrafluoroéthylène (TFE),
 - les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
 - les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2
 - 30 et/ou VF3.

Parmi ces polymères fluorés L3 on utilise avantageusement le PVDF homopolymère et les copolymères VF2-HFP.

Avantageusement la température de fusion de L3 est supérieure à 150°C. On préfère un point de fusion le plus élevé possible.

5 Le MVFR (MFI en volume) de L3 est avantageusement compris 2 et 25 cm³/10min et de préférence entre 4 et 10 cm³/10min (à 230°C sous une charge de 5 kg).

La proportion de L3 est avantageusement de 95 à 70 parties en poids pour respectivement 5 à 30 parties d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1 et les polymères L2.

10 Le liant de cette couche (2) peut contenir des additifs et des charges habituellement utilisées dans les polymères fluorés.

On peut ajouter un catalyseur susceptible d'augmenter la réactivité des fonctions réactives de L1 ou L2 sur l'époxy. Ce catalyseur peut être le 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane (DABCO) ou le methyl-2-imidazole (M2ID). Ces
15 catalyseurs sont décrits dans le brevet FR 2745733.

On peut aussi utiliser un mélange de L1 et L2, c'est à dire que le liant comprend 98 à 50 parties de L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'un mélange de L1 et L2.

20 La proportion de L3 est avantageusement de 95 à 70 parties en poids pour respectivement 5 à 30 parties d'un mélange de L1 et L2.

Le liant peut être fabriqué par mélange à l'état fondu des différents constituants dans les dispositifs habituels de mélange des matières thermoplastiques puis utilisé de suite ou bien récupéré après refroidissement
25 sous forme de poudre ou de granulés. Il peut être aussi fabriqué par mélange à sec des différents constituants sous forme de poudre ou de granulés.

S'agissant du polymère fluoré de la couche (3) il peut être choisi dans la famille des polymères fluorés décrits pour L3. Avantageusement c'est un PVDF homopolymère ou un copolymère VF2-HFP ayant une température de
30 fusion d'au moins 165°C. Le MVFR est avantageusement entre 0,5 et 5cm³/10min (à 230°C sous une charge de 5 kg).

Le polymère fluoré de cette couche (3) peut contenir des additifs et des charges habituellement utilisées dans les polymères fluorés.

On peut aussi ajouter un plastifiant habituel du PVDF, un colorant ou encore un modifiant choc acrylique ou tribloc qui peut être choisi parmi les
5 modifiants choc de L1 décrits plus haut. La proportion de modifiant choc dans cette couche (3) peut être de 5 à 15 parties en poids pour respectivement 95 à 85 parties de polymère fluoré.

Les épaisseurs des différentes couches peuvent être de 50 à 150 μm pour
10 la couche (1), de 100 à 500 μm pour la couche (2) et de 1000 à 5000 μm pour la couche (3). De préférence les épaisseurs sont, en μm , en partant de la couche (1) : 80/250/1500 .

La surface métallique peut être quelconque, cependant, l'invention est
15 particulièrement utile pour la surface extérieure de tuyaux, ces tuyaux pouvant avoir un diamètre extérieur par exemple jusqu'à 0,8 ou 1,5 m et une épaisseur de 2 à 25 mm.

S'agissant du revêtement de tubes Le procédé préféré se décompose comme suit :

- 20 • Préparation du tube acier : dégraissage, grenaillage et éventuellement traitement de surface (chromatation...)
- Passage du tube dans un four infrarouge de façon à atteindre une température comprise entre 180 et 220°C.
- Application du primaire époxy poudre par projection électrostatique (ou autre
25 procédé dans le cas d'un époxy liquide)
- Application du liant par extrusion latérale, avec appui d'un rouleau presseur. Le temps séparant l'application de l'époxy et l'application du liant doit être inférieur au temps de gel de l'époxy.
- Application de la couche externe en polymère fluoré par extrusion latérale,
30 appui d'un rouleau presseur.
- Refroidissement par eau.

Le liant et la couche externe peuvent également extrudés à l'aide d'une « tête d'équerre » entourant le tube. Le liant et éventuellement la couche externe peuvent aussi être appliquées par un procédé poudre.

5 Outre le dégraissage et le grenaillage, l'acier peut être chromaté ou silanisé pour améliorer l'ancrage du primaire.

S'agissant de la première variante les épaisseurs des différentes couches peuvent être de 50 à 150 μm pour la couche (1) et de 1000 à 5000 μm pour la couche (2). De préférence les épaisseurs sont, en μm , en partant de la couche (1) : 80/1500. Tous les autres éléments décrits pour l'invention principale s'appliquent.

S'agissant de la deuxième variante les épaisseurs des différentes couches peuvent être de 100 à 500 μm pour la couche (2) et de 1000 à 5000 μm pour la couche (3). De préférence les épaisseurs sont, en μm , en partant de la couche (2) : 250/1500. Tous les autres éléments décrits pour l'invention principale s'appliquent.

S'agissant de la troisième variante les épaisseurs des différentes couches peuvent être de 100 à 500 μm pour la couche (1) et de 1000 à 5000 μm pour la couche (3). De préférence les épaisseurs sont, en μm , en partant de la couche (1) : 250/1500 . Le primaire est préparé avantageusement par mélange à sec de la résine époxy monocomposant en poudre et de L2 en poudre. Tous les autres éléments décrits pour l'invention principale s'appliquent.

25

[Exemples]

MATERIAUX UTILISES

TUBE ACIER:

30 Tube en acier soudé (nuance E36-4) de longueur 3 mètres, de diamètre extérieur 114,3 mm et d'épaisseur 6.3 mm, fourni par Van Leeuwen Tubes (45120 Chalette sur Loing, France)

CHROMATATION:

Système de chromatation Accomet PC, fourni par BRENT Europe Ltd
(adresse : Ridgeway, Iver, Buckinghamshire, SLO 9JJ, UK)

5

PRIMAIRES ÉPOXY DE LA COUCHE (1):

Eurokote® 798 : Primaire poudre époxy produit par BS Coating. Temps de gel 45 ± 5 s à 180°C. Tg=120-140°C (DSC sur film réticulé)

10 **Scotchkote® 6258**: Primaire poudre époxy novolac produit par 3M®. Temps de gel 26 s à 182°C. Tg=166°C (DMA sur film réticulé).

MATERIAUX UTILISES POUR LES LIANTS DE LA COUCHE (2):

Polymères L3:

15 **Kynar® 3120-15** : copolymère HFP/VF2 produit par ATOFINA de Melt Volume Flow Rate MVFR=4cm³/10min à 230°C sous 5kg et de point de fusion 165°C.

Kynar® 2850-04: copolymère HFP/VF2 produit par ATOFINA de Melt Volume Flow Rate MVFR=10cm³/10min à 230°C sous 5kg et de point de fusion 158°C.

Polymère acrylique L1:

20 **Oroglass® HT121** : copolymère de métacrylate de méthyle et d'acide acrylique produit par ATOFINA de Tg=130°C et de MVFR = 1.8cm³/10min à 230°C sous 3.8kg.

Polymère fluoré L2:

25 **MKB212** : Produit obtenu suivant le mode opératoire décrit plus loin, à partir d'un latex de PVDF précurseur du **Kynar® 1000HD**, PVDF homopolymère de MVFR = 1.1cm³/10min à 230°C sous 5kg et de point de fusion 169°C. Le point de fusion du MKB 212 est de 168°C.

30 **POLYMÈRE FLUORE DE LA COUCHE (3):**

Kynar® 740 : homopolymère de fluorure de vinylidène produit par ATOFINA de Melt Volume Flow Rate MVFR= $1.1\text{cm}^3/10\text{min}$ à 230°C sous 5kg et de point de fusion 168°C .

5 Préparation du MKB212 :

On utilise comme produit de départ à titre de polymère fluoré un latex de polyfluorure de vinylidène Kynar 1000 HD préparé suivant le procédé en émulsion tel que décrit dans le brevet US 4025709. Ce latex après un séchage à 105°C pendant 24 heures donne une poudre sèche. Ce latex, dénommé

10 Latex 1 dans la suite, contient 40% en poids de PVDF. Le procédé suivant la présente invention peut cependant être appliqué notamment à tout latex de PVDF ou copolymère de VF2 obtenu par un procédé émulsion ou à toute suspension de PVDF ou copolymère de VF2 obtenu par un procédé suspension.

15 Étape de deshydrofluoration: On commence à préparer dans un réacteur agité de 20 litres 7,2 kg d'une solution aqueuse de soude à 15 % en poids de NaOH dans de l'eau. On porte cette solution à 70°C puis on y ajoute 7,2 kg du Latex 1 éventuellement dilué dans de l'eau désionisée de façon à avoir un extrait sec déterminé, à raison de 0,72 kg/min sous une agitation de 180

20 tours/min. On obtient alors une émulsion coagulée de couleur marron d'autant plus foncée que la dégradation est avancée. Selon la durée de la réaction de deshydrofluoration, on obtient une fine poudre noire qui devient progressivement insoluble dans les solvants organiques usuels notamment la diméthylformamide (DMF) ou la N-méthylpyrrolidone (NMP).

25 Étape de mise en réaction avec un agent oxydant: Le milieu réactionnel toujours agité et maintenu à la température de 70°C est acidifié jusqu'à pH = 5 par l'ajout de 2,5 kg environ d'acide chlorhydrique à 36 % en poids. On ajoute ensuite 1,68 kg de peroxyde d'hydrogène à 35 % en poids à la vitesse de 0,4 kg/min puis on augmente le pH à une valeur comprise entre 6,6 et 7,6 par ajout

30 d'une solution de soude à 15% de NaOH en poids. On laisse réagir en maintenant le pH entre 6,6 et 7,6 par des ajouts de la même solution de soude.

On observe une décoloration progressive de l'émulsion coagulée qui devient jaune clair à ocre.

Finition: Le coagulat solide en suspension est filtré pour donner une poudre jaune clair qui est lavée par trois dispersions dans 20 litres d'eau sous agitation et filtrations successives. On obtient ainsi une poudre qui est séchée à l'étuve à 105°C à poids constant.

Caractérisation: La caractérisation de cette poudre est effectuée en mesurant l'absorbance à 300 nm qui est obtenue par analyse avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER LC-75 en utilisant une concentration de 0,1% en poids de produit dans la NMP. La durée de mise en solution est de 24 heures avant d'effectuer la mesure.

STRUCTURES AVEC LIANT COMPRENANT LE POLYMÈRE ACRYLIQUE L1

Exemple 1: Du Kynar 3120-15 et de l'Orogas HT121 sont mélangés en extrudeuse monovis FAIREX Super 2/50 en proportion 85/15 en masse. Le mélange est granulé en sortie d'extrudeuse.

Le tube acier à revêtir (114mm de diamètre extérieur) est dégraissé puis grenailé. Immédiatement après cette opération le tube monté sur un portique tournant à 10 tours/min et progressant à 50cm/min est chauffé à 200°C avec un four à induction et recouvert du primaire poudre Eurokote 798 projeté par un pistolet. Le liant extrudé latéralement s'enroule autour du tube sur le primaire 10-20s après le dépôt de celui ci. Le Kynar 740 également extrudé latéralement, vient immédiatement après recouvrir les 2 premières couches. Un rouleau presseur assure un bon contact entre les différentes couches. Le tube revêtu est refroidi à l'eau pendant 3 minutes.

Les débits du pistolet et des deux extrudeuses sont réglés de façon à avoir 70-100µm de primaire, 250-350µm de liant et 1250-1500µm de Kynar 740.

En résumé, la structure du revêtement obtenu est la suivante :
Eurokote 798 / Liant {85% Kynar 3120-15, 15% Orogas HT121} / Kynar 740
80µm / 300µm / 1400µm.

Pour l'évaluation, le tube est découpé en rondelles qui sont ensuite évaluées par pelage selon la norme prEN 10285:1998. Pour chaque température de test (110, 130 et 150°C), trois rondelles sont pelées. La force moyenne et l'écart type sont calculés sur les trois valeurs obtenues. Les résultats de pelage ainsi que les modes de rupture sont consignés dans le tableau I.

Exemple 2

On prépare de la même façon que dans l'exemple 1 la structure :

10 Eurokote 798 / Liant {70% Kynar 3120-15, 30% Orogas HT121} / Kynar 740
80µm / 300µm / 1400µm

Exemple 3

15 On prépare de la même façon que dans l'exemple 1, mais sur un tube chromaté, la structure :

Accomet PC / Eurokote 798 / Liant {85% Kynar 3120-15, 15% Orogas HT121} /
Kynar 740
80µm / 300µm / 1400µm

20 La solution de chromatation ACCOMET PC est appliquée au pinceau sur le tube après grenailage. Le passage dans le four à induction à 200°C suffit pour assurer un bon séchage avant application du primaire.

Exemple 4

25 On prépare de la même façon que dans l'exemple 3, mais avec une couche extérieure plus épaisse, la structure :

Accomet PC / Eurokote 798 / Liant {85% Kynar 3120-15, 15% Orogas HT121} /
Kynar 740
80µm / 300µm / 2000µm

30 Exemple 5

On prépare de la même façon que dans l'exemple 3, la structure :

Accomet PC / Scotchkote 6258 / Liant {85% Kynar 2850-04, 15% Orogas HT121} / Kynar 740

80 μ m / 300 μ m / 1400 μ m

5 Exemple 6

On prépare de la même façon que dans l'exemple 1, la structure :

Eurokote 798 / Liant {85% Kynar 2850-04, 15% Orogas HT121} / Kynar 740

80 μ m / 300 μ m / 1400 μ m

TABLEAU I. Résultats de pelage en N/cm et mode de rupture à 110, 130 et 150°C

Structure	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
110°C Moyenne	147	134	141	158	167	164
Ecart type	±9	±8	±5	±10	±4	±10
Mode	CP	CP	C	C	CP + F	CP + F
130°C Moyenne	108	114	117	106	125	-
Ecart type	±9	±10	±10	±14	±1	-
Mode	CP	CE	C	C	CP + F	-
150°C Moyenne	40	7	56	42	40	10
Écart type	±10		±16	±21	±1	±3
Mode	CP/A0	A0	C	C	C	A0

Modes de rupture : C = rupture cohésive dans le liant,

CE = rupture cohésive dans le liant au voisinage interface couche externe, CP = rupture cohésive dans le liant au voisinage interface couche primaire époxy, A0 = rupture adhésive primaire - métal, +F = avec fluage du bras de pelage

STRUCTURES AVEC LIANT COMPRENANT LE POLYMÈRE FLUORE L2:**Exemple 8**

- 5 On prépare de la même façon que dans l'exemple 1, la structure :
Eurokote 798 / Liant {85% Kynar 3120-15, 15% MKB212} / Kynar 740
80µm / 300µm / 1400µm
Les résultats sont consignés dans le tableau II.

10 **Exemple 9**

On prépare de la même façon que dans l'exemple 1, la structure :
Eurokote 798 / Liant {70% Kynar 3120-15, 30% MKB212} / Kynar 740
80µm / 300µm / 1400µm

15 **Exemple 10**

On prépare de la même façon que dans l'exemple 1, la structure :
Scotchkote 6258 / Liant {85% Kynar 3120-15, 15% MKB212} / Kynar 740
80µm / 300µm / 1400µm

TABLEAU II. Résultats de pelage en N/cm et mode de rupture à 110, 130 et 150°C

5

Structure	Exemple 8	Exemple 9	Exemple 10
110°C Moyenne	169	187	162
Écart type	±4	±2	±1
Mode	CE + F	CE + F	C
130°C Moyenne	134	142	128
Écart type	±4	±5	±2
Mode	CE + F	CE + F	CE + F
150°C Moyenne	10	11	90
Écart type	±1		±5
Mode	A0	A0	CE + F

Modes de rupture : C = rupture cohésive dans le liant,

CE = rupture cohésive dans le liant au voisinage interface couche externe,

CP = rupture cohésive dans le liant au voisinage interface couche primaire

époxy, A0 = rupture adhésive primaire - métal, +F = avec fluage du bras de pelage

10

REVENDICATIONS

- 1 Surface métallique revêtue comprenant successivement :
- 5
- une couche (1) de primaire époxy disposée contre le métal,
 - une couche (2) de liant comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1 et les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation,
- 10
- une couche (3) de polymère fluoré.
- 2 Surface métallique revêtue comprenant successivement :
- une couche (1) de primaire époxy disposée contre le métal,
- 15
- une couche (2) de liant comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1 et les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation.
- 20
- 3 Surface métallique revêtue qui est la surface extérieure de tubes et comprenant successivement :
- une couche (2) de liant disposée contre le métal et comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'un mélange comprenant au moins un polymère choisi parmi les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation et éventuellement au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1,
- 25
- une couche (3) de polymère fluoré.
- 30
- 4 Surface métallique revêtue comprenant successivement :

- une couche (1) de primaire disposée contre le métal et comprenant 1 à 70 parties d'un polymère choisi parmi les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoration partielle suivie d'une oxydation pour respectivement 30 à 99 parties d'un primaire époxy,
- 5 • une couche (3) de polymère fluoré.

5 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le primaire époxy est le produit de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur.

10

6 Surface métallique revêtue selon la revendication 5 dans laquelle Le temps de gel défini par la norme AFNOR NFA 49-706 est avantageusement compris entre 20 et 60 secondes.

15 7 Surface métallique revêtue selon la revendication 5 ou 6 dans laquelle la Tg du primaire époxy est supérieure à 120°C.

8 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le polymère acrylique L1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide acrylique.

20

9 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la Tg du polymère acrylique L1 est supérieure ou égale à 120°C.

25

10 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle le polymère qu'on modifie chimiquement pour obtenir L2 est un fluoroplastique ou un fluoroélastomère qui contient des motifs de formule générale (I) :

30



dans laquelle X et X' peuvent être indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un halogène notamment le fluor ou le chlore, un alkyl perhalogéné notamment perfluoré.

5

11 Surface métallique revêtue selon la rev 10 dans laquelle l'oxydation pour préparer L2 est obtenue en milieu aqueux hétérogène par du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou par l'anion hypochlorite (ClO⁻) .

10

12 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle le polymère fluoré L3 est choisi parmi le PVDF homopolymère et les copolymères VF2-HFP.

15

13 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle la température de fusion de L3 est supérieure à 150°C.

20

14 Surface métallique revêtue selon l'une quelconque des revendications 1, 3 ou 4 dans laquelle le polymère fluoré de la couche (3) est du PVDF homopolymère ou un copolymère VF2-HFP ayant une température de fusion d'au moins 165°C.

25

15 Produit selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4 dans lequel la surface est la surface extérieure de tubes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



149/088560
(10) Numéro de publication internationale
WO 02/06406 A3

(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2002 (24.01.2002)

PCT

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09D 5/08,
B05D 7/14, 1/38

(74) Mandataire : NEEL, Henry; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10,
Fr-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02296

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 16 juillet 2001 (16.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0009474 19 juillet 2000 (19.07.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) :
AMOUROUX, Nicolas [FR/FR]; Hameau de l'Eglise,
rue de la Mairie, FR-27300 Valailles (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 23 mai 2002

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METAL SURFACES COATED WITH FLUORINATED POLYMERS

(54) Titre : SURFACES METALLIQUES REVÊTUES DE POLYMERES FLUORES

(57) Abstract: The invention concerns a coated metal surface comprising successively: an epoxy primer coating (1) arranged against the metal, a binder coating (2) comprising 98 to 50 parts by weight of at least a fluorinated polymer L3 for respectively 2 to 5 parts of at least a polymer selected among acrylic polymers L1 and polymers L2 which are fluorinated polymers chemically modified by partial dehydrofluorination followed by oxidation, a fluorinated polymer coating (3). In a first embodiment the coating does not include coating (3). However, it is recommended that layer (2) which becomes the outer coating should be thicker than in the inventive structure. In a second embodiment, the coating does not include the primer coating (1), the binder coating should necessarily contain polymer L2 and the surface should necessarily be the outer surface of tubes. In a third embodiment, the coating does not include coating (2) and coating (1) comprises a mixture of epoxy primer and of polymer L2. The invention concerns more particularly the coating of the outer surfaces of tubes. Said tubes are useful for operating in offshore hot oil wells, since the tubes transporting the hot oil should be able to resist seawater corrosion.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une surface métallique revêtue comprenant successivement: une couche (1) de primaire époxy disposée contre le métal, une couche (2) de liant comprenant 98 à 50 parties en poids d'au moins un polymère fluoré L3 pour respectivement 2 à 50 parties d'au moins un polymère choisi parmi les polymères acryliques L1 et les polymères L2 qui sont des polymères fluorés modifiés chimiquement par une déshydrofluoruration partielle suivie d'une oxydation, une couche (3) de polymère fluoré. Selon une première variante le revêtement ne comprend pas la couche (3). Il est cependant recommandé que la couche (2) qui devient la couche extérieure soit plus épaisse que dans la structure de l'invention principale. Selon une deuxième variante le revêtement ne comprend pas la couche de primaire (1), la couche de liant contient nécessairement le polymère L2 et la surface est nécessairement la surface extérieure de tubes. Selon une troisième variante le revêtement de la surface extérieure de tubes. Ces tubes sont utiles pour l'exploitation des puits de pétrole chauds en offshore, en effet il est nécessaire que les tubes qui transportent le pétrole chaud résistent à la corrosion de l'eau de mer.

WO 02/06406 A3



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/FR 01/02296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D5/08 B05D7/14 B05D1/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 March 1996 (1996-03-29) & JP 07 308633 A (TAIYO SEIKO KK), 28 November 1995 (1995-11-28) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 053 (C-154), 3 March 1983 (1983-03-03) & JP 57 201570 A (MITSUBISHI RAYON KK); 10 December 1982 (1982-12-10) abstract	1

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2002

Date of mailing of the international search report

06/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02296

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26 December 1996 (1996-12-26) & JP 08 196992 A (RANDOSUKEPU:KK), 6 August 1996 (1996-08-06) abstract</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 110 (C-0920), 18 March 1992 (1992-03-18) & JP 03 284376 A (YOSHIDA KOGYO KK ;OTHERS: 01), 16 December 1991 (1991-12-16) abstract</p>	1
A	<p>WO 97 27260 A (ATOCHM ELF SA ;MIYAKI YOSHIYUKI (JP); OHASHI KAZUYOSHI (JP); GOTO) 31 July 1997 (1997-07-31) cited in the application claim 1</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02296

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 07308633	A	28-11-1995	NONE	
JP 57201570	A	10-12-1982	JP 1539909 C JP 63011950 B	16-01-1990 16-03-1988
JP 08196992	A	06-08-1996	NONE	
JP 03284376	A	16-12-1991	NONE	
WO 9727260	A	31-07-1997	JP 9199132 A JP 9199134 A JP 9199130 A JP 10102021 A AU 1444897 A CA 2243354 A1 CN 1213393 A WO 9727260 A1 EP 0876439 A1	31-07-1997 31-07-1997 31-07-1997 21-04-1998 20-08-1997 31-07-1997 07-04-1999 31-07-1997 11-11-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02296

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09D5/08 B05D7/14 B05D1/38

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B05D C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 mars 1996 (1996-03-29) & JP 07 308633 A (TAIYO SEIKO KK), 28 novembre 1995 (1995-11-28) abrégé	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 053 (C-154), 3 mars 1983 (1983-03-03) & JP 57 201570 A (MITSUBISHI RAYON KK), 10 décembre 1982 (1982-12-10) abrégé	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention...

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/02/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02296

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26 décembre 1996 (1996-12-26) & JP 08 196992 A (RANDOSUKEPU:KK), 6 août 1996 (1996-08-06) abrégé	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 110 (C-0920), 18 mars 1992 (1992-03-18) & JP 03 284376 A (YOSHIDA KOGYO KK ;OTHERS: 01), 16 décembre 1991 (1991-12-16) abrégé	1
A	WO 97 27260 A (ATOCHEM ELF SA ;MIYAKI YOSHIYUKI (JP); OHASHI KAZUYOSHI (JP); GOTO) 31 juillet 1997 (1997-07-31) cité dans la demande revendication 1	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Intern. No

PCT/FR 01/02296

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membr (s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 07308633	A	28-11-1995	AUCUN	
JP 57201570	A	10-12-1982	JP 1539909 C JP 63011950 B	16-01-1990 16-03-1988
JP 08196992	A	06-08-1996	AUCUN	
JP 03284376	A	16-12-1991	AUCUN	
WO 9727260	A	31-07-1997	JP 9199132 A JP 9199134 A JP 9199130 A JP 10102021 A AU 1444897 A CA 2243354 A1 CN 1213393 A WO 9727260 A1 EP 0876439 A1	31-07-1997 31-07-1997 31-07-1997 21-04-1998 20-08-1997 31-07-1997 07-04-1999 31-07-1997 11-11-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM1647-HN/fo	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 01/02296	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/07/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 19/07/2000
Déposant ATOFINA et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 5 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)